



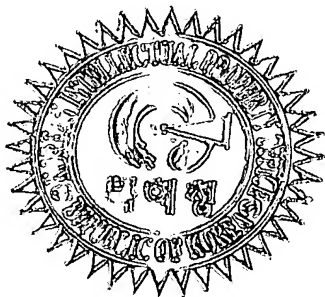
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0083108  
Application Number

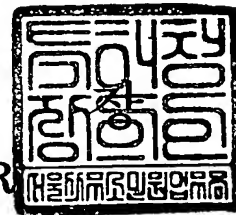
출원 년 월 일 : 2003년 11월 21일  
Date of Application NOV 21, 2003

출원인 : 한국표준과학연구원  
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE



2003 년 12 월 30 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.11.21
【발명의 명칭】	나노 크기의 세공을 갖는 강자기성 망간 산화물 막과 이의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Macroporous perovskite manganese oxides with highly ordered nano-pores, and process for preparing it
【출원인】	
【명칭】	한국표준과학연구원
【출원인코드】	3-1998-007764-4
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-053311-8
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	1999-053312-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	허남희
【성명의 영문표기】	Hur , Nam Hwi
【주민등록번호】	581223-1144019
【우편번호】	305-755
【주소】	대전시 유성구 어은동 한빛아파트 119-1006
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영남
【성명의 영문표기】	Kim, Young Nam
【주민등록번호】	740209-1321018
【우편번호】	302-763
【주소】	대전광역시 서구 도마동 경남아파트 101-1201
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 지은옥  
 【성명의 영문표기】 Chi, Eun Ok  
 【주민등록번호】 691004-2351011  
 【우편번호】 305-707  
 【주소】 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 102-604  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김진철  
 【성명의 영문표기】 Kim, Jin Cheol  
 【주민등록번호】 710225-1036714  
 【우편번호】 463-060  
 【주소】 경기도 성남수 분당구 이매동 아름마을 424-902  
 【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 이은광  
 【성명의 영문표기】 Lee, Eun Kwang  
 【주민등록번호】 740707-1490618  
 【우편번호】 573-350  
 【주소】 전라북도 군산시 나운동 832-3  
 【국적】 KR

## 【심사청구】

청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 허상훈 (인) 대리인  
 백남훈 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】	19 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	6 항	301,000 원
【합계】	330,000 원	
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】	165,000 원	



1020030083108

출력 일자: 2004/1/3

【첨부서류】

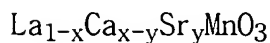
1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 강자기적 특성을 갖고 있는 다공성 망간 산화물 막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 직경이 수 백 나노미터 정도 되는 유기고분자 입자를 3차원으로 잘 정렬시킨 후에 그 고분자 입자의 틈새 사이로, 다음 화학식 1로 표시되는 바와 같은 망간 산화물을 만들 수 있는 전구 화합물 용액을 투입시킨 후에, 산소 분위기에서 열처리하여 유기고분자 입자를 열 분해시켜 제거하므로써 제조된 것으로, 강자기적 특성을 가지면서도 3차원적으로 배열된 기공을 가지는 다공성의 강자성 망간 산화물 막과 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 【화학식 1】



상기 화학식 1에서,  $x$ 와  $y$ 의 범위가 각각  $0.25 < x < 0.35$  및  $0 < y \leq 0.35$  이다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

강자기성, 다공성, 망간 산화물, 강자기성 막, 다공성 막

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

나노 크기의 세공을 갖는 강자기성 망간 산화물 막과 이의 제조방법 {Macroporous perovskite manganese oxides with highly ordered nano-pores, and process for preparing it}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 고분자 입자를 이용해서 다공성의 강자성 망간 산화물 막을 제조하는 과정을 도식적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ ) 강자기적 특성을 갖는 막의 X-선 분말 회절무늬 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ ) 막의 상온에서 측정한 전자 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ )의 온도에 따른 자화율 변화를 나타내는 곡선도이다.

도 5는 본 발명의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ )의 온도에 따른 저항 및 자기저항 변화를 나타내는 곡선도이다.

도 6은 본 발명의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 에서 란탄함의 양( $x$ )이 0.3으로 고정되어 있고, 스트론튬의 양( $y$ )이 0.0, 0.05, 0.1 및 0.2인 각각의 시편들의 온도에 따른 자화율 변화를 나타내는 곡선도이다.

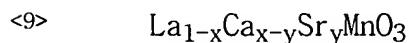
## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 강자기적 특성을 갖고 있는 다공성 망간 산화물 막과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 직경이 수 백 나노미터 정도 되는 유기고분자 입자를 3차원으로 잘 정렬시킨 후에 그 고분자 입자의 틈새 사이로, 다음 화학식 1로 표시되는 바와 같은 망간 산화물을 만들 수 있는 전구 화합물 용액을 투입시킨 후에, 산소 분위기에서 열처리하여 유기고분자 입자를 열 분해시켜 제거하므로써 제조된 것으로, 강자기적 특성을 가지면서도 3차원적으로 배열된 기공을 가지는 다공성의 강자성 망간 산화물 막과 이의 제조방법에 관한 것이다.

## &lt;8&gt; [화학식 1]



<10> 상기 화학식 1에서, x와 y의 범위가 각각  $0.25 < x < 0.35$  및  $0 < y \leq 0.35$  이다.

<11> 강자성(ferromagnetism)은 어떤 종류의 금속이나 합금을 어떤 전이온도 (통상, '큐리 온도'라 함) 이하로 냉각시켰을 때 스핀이 한 방향으로 배열되면서 생기는 현상으로, 이미 고대 시대부터 철 및 철 산화물에서 이러한 현상이 있다는 것을 알고 나침반과 같은 데에 이용하였다. 이러한 강자성 현상은 철을 포함한 금속에만 한정되어 나타나지 않고 짝짓지 않는 전자를 갖는 다른 전이 금속에서도 많이 발견되었다. 전이 금속 물질들의 큐리 온도는 금속 화합물의 종류 그리고 구조에 따라 조금씩 다르다. 예를 들면, 페로스카이트 구조를 갖는 망간 산화물의 경우에는 강자성 전이온도가 일반적으로 400 K 미만이지만 전도체의 특성을 갖

는다. 이에 반하여 철이 포함된 산화물에서는 전이온도가 보통 400 K 이상이고 포화 자기장의 값도 크지만 부도체이다.

<12> 이러한 강자성 현상을 나타내는 산화물 재료로는 철을 근간으로 하는 페라이트와 같은 화합물이 주종을 이루어 왔으나, 이들 화합물의 경우에는 전기 전도 특성이 없기 때문에 마이크로웨이브, 영구 자석 등에만 주로 이용되어 오고 있다. 이에 반해서 최근에 발견된 퍼롭스카이트 구조를 갖는 망간 산화물의 경우에는 강자성 전이점 부근에서 금속-비금속 전이를 함께 보여준다. 즉, 강자성 영역에서는 금속성을 갖고 고온의 상자성 부근에서는 부도체 특성을 갖는다. 무엇보다도, 이들 재료는 자기장을 걸어 주었을 때 강자성 전이온도 부근에서 저항이 급격히 감소하는 특이한 자기저항 특성, 일명 '거대자기저항 (colossal magnetoresistance, CMR)' 현상을 보여주고 있다. 따라서, 지금까지 망간 산화물에 대한 연구는 이러한 자기저항 특성을 산업적으로 응용하려는 연구에 초점이 맞추어져 있으며, 이로써 자기저항 센서 등과 같은 소자를 개발하기 위해서 박막에 대한 연구가 많이 이루어졌다.

<13> 상대적으로 망간 산화물 재료를 자기 필터 (magnetic filter) 또는 광학 소자 (photonic device)로 사용하려는 연구는 거의 없었다. 그 이유는 망간 산화물 재료가 단단하지 않을 뿐만 아니라 미세한 구멍을 재료 안에 만드는 것이 어렵기 때문이다. 그러나 망간 산화물 재료를 이러한 용도에 맞게 제조할 수 있다면 자기 필터나 광학 소자로 사용할 수 있을 것이다. 기존의 필터는 실리콘이나 알루미늄 산화물을 주성분으로 이뤄져 있기 때문에 작은 미세 금속 입자를 잡기가 힘들고, 주로 크기 차이에 의한 여과 기능만을 갖고 있다. 따라서, 망간 산화물과 같이 강자기적 특성을 갖고 있는 재료를 필터로 사용하게 되면 여과 기능 외에도 금속 이온을 포획할 수 있는 능력을 부수적으로 갖게 되기 때문에 금속 이온을 제거하는데 아



주 유용한 필터가 될 수 있을 것이다. 더구나, 수 백 나노미터 크기의 기공이 규칙적으로 배열되어 있다면 광학 소자로서의 응용 가능성도 매우 높을 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14> 본 발명의 발명자들은 구형의 유기 고분자 콜로이드 입자를 3차원적으로 배열한 고분자 형판(template)을 이용해서 화학식1의 조성을 갖고 있는 다공성 망간 산화물 막을 제조하는데 성공함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <15> 본 발명의 다공성의 망간 산화물 막의 제조과정을 도 1에 도식적인 그림으로 나타내었다.
- 먼저, 수 백 나노미터의 직경을 갖는 유기 고분자 입자를 유리 기판 위에 3차원적으로 잘 정렬시켜서 쌓은 후에 전기 오븐 (약 80 ℃)에서 말리면서 열처리하면 단단하게 밀착된 고분자 형판이 만들어진다. 이 고분자 형판에, 목적하는 망간 산화물과 조성이 같은 전구 화합물을 선택해 용액으로 만들어서 고분자 입자의 틈새에 넣고 말린 후에 열처리 (700 ~ 800 ℃) 한다. 이 과정에서 고분자는 열분해 되어 없어지고, 그 자리는 기공 (air sphere)으로 남게 된다. 이때 틈새를 메웠던 전구 물질내의 유기 분자들도 열처리 과정 중에 모두 날아가 버리고 금속 산화물만이 남아서 3차원적으로 기공이 배열된 강자기적 특성을 갖는 망간 산화물로 이뤄진 틀이 만들어진다.
- <16> 상기한 바와 같이, 고분자 형판을 이용해서 제작된 본 발명의 강자성 망간 산화물 막은 기존의 실리카 또는 알루미늄으로 이뤄진 다공성 막과 비교하여 다음과 같은 우수성이 있다 :
- 첫째, 기공이 형판에 처음 배열된 고분자 입자와 같은 모양으로 3차원적으로 잘 배열되어 있어

서 이러한 구조적 특성을 응용할 수 있다는 점. 둘째, 만들어진 틀이 강자기적 특성을 갖는다는 점.

<17> 본 발명이 특징으로 하고 있는  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 의 화합물은 강자기적 특성을 갖으면서 동시에 3차원적으로 배열된 기공을 가진 다공성의 강자성 막은 아직까지 개발된 바 없는 신규한 것이고, 또한 나노 크기의 유기고분자를 형판으로 이용해서 다공성의 강자성 막을 제조하는 방법 역시 본 발명자들에 의해 최초로 개발된 신규 제조방법이다.

<18> 따라서, 본 발명은 강자기적 특성을 가지며 기계적으로도 단단한 상온 이상의 강자성 전이온도를 가지는 다공성의 강자성 망간 산화물 막 및 이러한 막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<19> 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 바와 같이 란탄늄 자리에 칼슘과 스트론튬이 도핑된 조성을 갖고 있고, 나노 크기의 세공이 3차원적으로 규칙적인 배열을 이루고 있는 다공성의 강자성 망간 산화물 막을 그 특징으로 한다.

<20> [화학식 1]

<21>  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$

<22> 상기 화학식 1에서, x와 y의 범위가 각각  $0.25 < x < 0.35$  및  $0 < y \leq 0.35$  이다.

<23> 또한, 본 발명은 나노미터 크기의 유기고분자 입자를 3차원으로 잘 정렬시킨 후에, 상기 고분자 입자 사이로 상기 화학식 1로 표시되는 조성의 전구 화합물 용액을 투입시킨 다음, 산소 분위기에서 열처리하여 제조하는 다공성의 강자성 막의 제조방법을 포함한다.

<24> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<25> 본 발명은 유기고분자 입자들이 3차원적으로 잘 배열된 형판을 만드는 것이 중요한데, 이것은 수 백 나노미터의 일정한 직경을 갖고 있는 고분자 입자를 물에 분산시킨 후에 70 ~ 90 °C 온도의 전기 오븐에서 물을 서서히 증발시키면서 만든다. 이러한 고분자 형판을 오븐에서 충분히 말린 후에 만들고자 하는 조성을 갖는 전구 물질을 포함하는 용액을 고분자 입자 사이의 틈에 침투시킨 후에, 용매와 전구 물질에 포함된 유기 물질들을 고온 (700 ~ 800 °C) 에서 연소시켜 제거한다. 이때, 사용한 전구 물질로는  $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$  및  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  등이다. 유기 고분자로는 700 ~ 800 °C의 고온에서 연소되는 고분자라면 모두 적용이 가능하나, 그 중에서도 특히 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 사용하는 것이 바람직한 바, 그것은 전구 용액이 PMMA와 잘 흡착하기 때문이다.

<26> 이상의 제조방법을 통하여 제조된 상기 화학식 1로 표시되는 강자성체인  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 는 지금부터 'LCSMO'로 약칭한다.

<27> 본 발명의 LCSMO 막을 안정하게 만들기 위해서는 고분자 입자 사이로 침투시키는 전구 용액의 농도가 매우 중요한데, 적절한 농도 범위는 0.06 ~ 0.20 M 이다. 이 농도보다 진한 용액을 사용한 경우에는 틈 사이로 용액의 침투가 용이하지 않고, 물을 경우에는 열처리 후에 튼튼한 산화물 층의 형성이 힘들고 틀이 쉽게 잘 부서진다.

<28> 그리고, 본 발명에서 제조한 LCSMO 막을 필터로 사용하기 위해서는 어느 정도의 강도를 가져야 하는데, 이러한 강도의 조절은 칼슘과 스트론튬의 양을 조절함으로써 해결하였다. 즉, 첨가된 스트론튬의 양(y)이 증가할수록 막은 훨씬 더 단단해 짐을 확인할 수 있었다.

<29> 도 2에는 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 LCSMO 강자성 막의 X-선 분말 회절 무늬를 그래프로 나타낸 것으로, 회절무늬의 모든 피크들은 공간군  $Pnma$ 로 색인될 수도 있지만, 만듦 고분자 형틀 안에 나노 입자가 존재하기 때문에 이로 인해서 피크들의 폭이 넓어져서 유사 입방 단위 셀(pseudo cubic unite cell)로 잡아서 색인할 수도 있다. 본 발명에 따른 제조방법의 하나로 실시예 1에서 제조한 LCSMO ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ )의 격자상수는  $a = 3.845 \text{ \AA}$ 인 유사 입방 단위 구조를 가지고 다른 불순물을 포함하고 있지 않음을 알 수 있다. 도 3에 나타난 전자현미경 사진에서 볼 수 있는 것처럼, 본 발명의 다공성 LCSMO 막은 기공이 3차원적으로 아주 잘 배열되어 있고, 각 기공들은 이웃하는 기공들과 잘 연결되어져 있음을 알 수 있다. 기공과 기공 사이를 작은 창이 연결되어 있어서 LCSMO 틀이 거의 완벽하게 만들어 졌다. 도 4는 같은 다공성 LCSMO 막의 온도에 따른 자화율 변화 곡선으로, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 강자성 전이온도가 320 K 근방으로써 스트론튬이 도핑 되지 않은 시편보다 60 K 정도 더 높음을 알 수 있다. 도 5는 LCSMO 막의 온도에 따른 저항 및 자기저항 변화를 나타내는 곡선도이다.

<30> 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<31> 실시예 1 :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.1$ )의 제조

<32> 직경이 약 400 nm 인 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 고분자 콜로이드 입자를 3차원적으로 규칙성 있게 쌓은 형판에 전구 화합물 용액을 침투시켜서 다공성 LCSMO 막을 제작하였다.

형판의 크기는 대략 길이, 폭, 두께가 각각 20 mm, 10 mm, 2 mm 정도이고, 오븐에서 충분히 말린 후에 사용하였다. 전구 화합물 용액은  $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.21 g),  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.36 g),  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$  (0.29 g), 그리고  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.48 g)을 저울로 정확하게 무게를 잰 후에, 50 mL의 2-메톡시에탄올에 넣고 저은 후에, 2 mL의 진한 질산을 넣어서 만들었다. 이 용액을 130 °C 정도의 온도에서 증류시키면서 용매의 대부분을 제거한 후에 30 mL 정도의 2-메톡시에탄올을 더 가하고 다시 증류하였다. 이 과정을 2 ~ 3 회 정도 반복한 후에 망간농도가 1 M 정도 되는 약간의 점도가 있는 용액을 만들었다.

<33> 이렇게 만든 농축된 LCSMO 용액을 에탄올을 사용해서 점도를 줄였다. 이때, 사용한 에탄올의 부피는 대략 LCSMO 용액의 2 ~ 3 배 정도가 되도록 하였다. 최종적으로 에탄올이 첨가된 용액을 고분자 형판에 떨어뜨리고 용액이 완전히 스며들 때까지 공기 중에 놓아 둔 후에 건조기 안에서 하루 정도 더 건조시켰다. 충분히 말린 후에 LCSMO 용액을 다시 침투시키고 말려주었다. 이 과정을 보통 4 ~ 5 번 반복하면 고분자 입자들 틈 사이로 LCSMO 조성을 갖는 침전물들이 생성된다. 완전히 건조시킨 시료를 섭씨 500 °C 정도에서 공기 중에서 열처리해서 고분자 형판을 완전히 제거하였다. 이렇게 형판을 제거한 후에 700 ~ 800 °C 정도의 온도에서 산소를 불어주면서 열처리하면 결정성과 강도가 높아진 순수한 LCSMO 상이 얻어진다.

<34> 이상의 방법으로 제조된 다공성의 강자성 막에 대한 X-선 분말 회절무늬(도 2), 전자현미경 사진(도 3), 온도에 따른 자화율 변화(도 4), 및 온도에 따른 저항 및 자기저항 변화(도 5)는 각각 도면으로서 첨부하였다.

<35> 실시예 2 :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.05$ )의 제조

<36> 상기 실시예 1과 거의 동일한 방법으로 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 의 양을 화학 양론에 맞게 조절하였다. 반응 온도는  $700 \sim 800$  °C 정도이고, 산소를 불어주면서 열처리하였다.

<37> 실시예 3 :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.2$ )의 제조

<38> 상기 실시예 1과 거의 동일한 방법으로 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 의 양을 화학 양론에 맞게 조절하였다. 반응 온도는 섭씨  $700 \sim 800$  °C 정도이고 산소를 불어주면서 열처리하였다.

<39> 실시예 4 :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.3$ )의 제조

<40> 상기 실시예 1과 거의 동일한 방법으로 제조하되, 상기 실시예 1에서 사용한  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 은 사용하지 않고  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$  만 화학 양론에 맞게 첨가하였다. 반응 온도는 섭씨  $700 \sim 800$  °C이고 산소를 불어주면서 열처리하였다.

<41> 비교예 1 :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $y=0.0$ )의 제조

<42> 상기 실시예 1과 거의 동일한 방법으로 하되, 상기 실시예 1에서 사용한  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$  는 첨가하지 않았다. 반응 온도는 섭씨  $700 \sim 800$  °C 정도이고 산소를 불어주면서 열처리하였다. 형성된 다공성 시편의 경우 스트론튬이 치환된 것에 비해서 쉽게 부식지고 강자성 전이온도도 260 K 근방으로 스트론튬이 치환된 것에 비해서 낮다.

<43>      상기 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1에서 제조한 시편들을 700 ~ 800 °C에서 12시간 동안 동일한 조건인 산소 분위기에서 열처리하였다.      도 6은 스트론튬의 도핑 정도(y값)에 따른 자화율 변화를 나타내는 곡성도로서, 스트론튬의 도핑량에 따라 임계온도가 뚜렷하게 변화함을 확인할 수 있었다.

<44> 비교예 2

<45>      상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 산소 열처리 과정을 생략하였다.      그 결과 강자성 전이온도가 20 K 정도 낮은 것으로 관찰되었다.

<46> 비교예 3

<47>      상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 열처리를 700 ~ 800 °C 범위를 벗어나서 실시하였다.      그 결과 700 °C 보다 낮은 경우에는 LCSMO 상이 생기지 않았고, 800 °C가 넘을 경우에는 LCSMO 틀이 녹아서 다공성 시편이 형성되지 않았다.

<48> 비교예 4

<49>      상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 에탄올로 묻게 하지 않고 2-메톡시에탄올에 녹여 있는 원액을 그대로 사용하였다.      그 결과 용액이 쉽게 침투되지 않아서 다공성 막은 생성되지 않았다.

## &lt;50&gt; 실험예 1 : 강자성 전이온도 및 강도 측정

<51>       상기 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 4에서 제조한 막들의 강자성 전이온도 및 강도를 측정하여 다음 표 1에 나타내었다.       강자성 전이온도는 SQUID 자속계를 이용해서 측정하였다. 그리고, 강도는 손으로 눌러보았을 때 부서지면 '약함'으로 표기하고, 부서지지 않으면 '강함'으로 표기하였다.

## &lt;52&gt; 【표 1】

구 분	강자성 전이온도 (K)	다공성 막 생성	다공성 시편의 강도
실시예 1	300	잘 생김	강함
실시예 2	275	잘 생김	강함
실시예 3	340	잘 생김	강함
실시예 4	370	잘 생김	강함
비교예 1	240	잘 생김	약함
비교예 2	280	잘 생김	강함
비교예 3	300	안 생김	강함
비교예 4	300	안 생김	강함

## 【발명의 효과】

<53>       상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 강자기적 특성을 갖는 망간 산화물이 3차원적으로 배열되고 기공을 갖고 있는 LCSMO 막은 아직까지 개발된 적이 없는 다공성 막으로서, 단단하고 상온 이상의 강자성 전이온도를 가지고 있기 때문에 기존의 알루미늄 필터를 사용하는 것에 비교해서 훨씬 더 용이하게 금속 이온을 분리 정제 할 수 있게 되었다. 또한 기공의 크기가 일정하게 규칙적으로 배열되어 있어서 광 스위칭 소자로서 그 응용 가능성이 높다고 볼 수 있다.

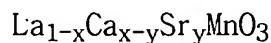


## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

다음 화학식 1로 표시되는 바와 같이 란탄늄 자리에 칼슘과 스트론튬이 도핑된 조성을 갖고 있고, 나노 크기의 세공이 3차원적으로 규칙적인 배열을 이루고 있는 것임을 특징으로 하는 다공성 망간 산화물 막:

[ 화학식 1 ]

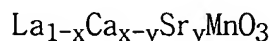


상기 화학식 1에서, x와 y의 범위가 각각  $0.25 < x < 0.35$  및  $0 < y \leq 0.35$  이다.

## 【청구항 2】

나노미터 크기의 유기 고분자 입자를 3차원적으로 잘 정렬시킨 후에, 상기한 고분자 입자 사이로 다음 화학식 1로 표시되는 조성의 전구 화합물 용액을 투입시킨 다음, 산소 분위기에서 열처리하여 제조하는 것을 특징으로 하는 다공성의 강자성 망간 산화물 막의 제조방법 :

[ 화학식 1 ]



상기 화학식 1에서, x와 y의 범위가 각각  $0.25 < x < 0.35$  및  $0 < y \leq 0.35$  이다.

## 【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 전구 화합물으로는  $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하는 것을 특징으로 하는 다공성의 강자성 망간 산화물

의 제조방법.

【청구항 4】

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 상기 전구 화합물 용액의 농도가 0.06 ~ 0.20 M 인 것을 특징으로 하는 다공성의 강자성 망간 산화물 막의 제조방법.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서, 상기 유기고분자로는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 사용하는 것을 특징으로 하는 다공성의 강자성 망간 산화물의 제조방법.

【청구항 6】

제 2 항에 있어서, 상기 열처리 온도가 700 ~ 800 °C 인 것을 특징으로 하는 다공성의 강자성 망간 산화물의 제조방법.



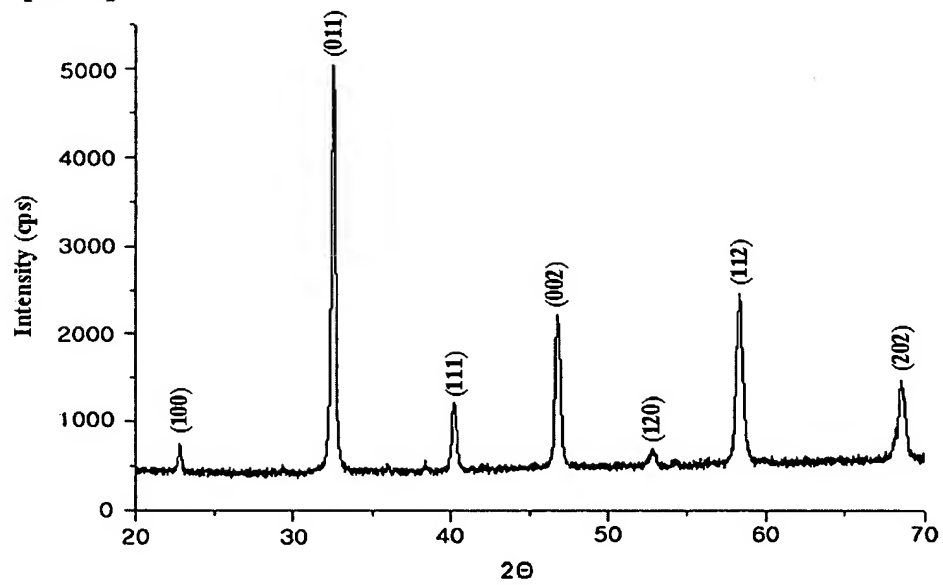
1020030083108

출력 일자: 2004/1/3

【도면】



【도 2】

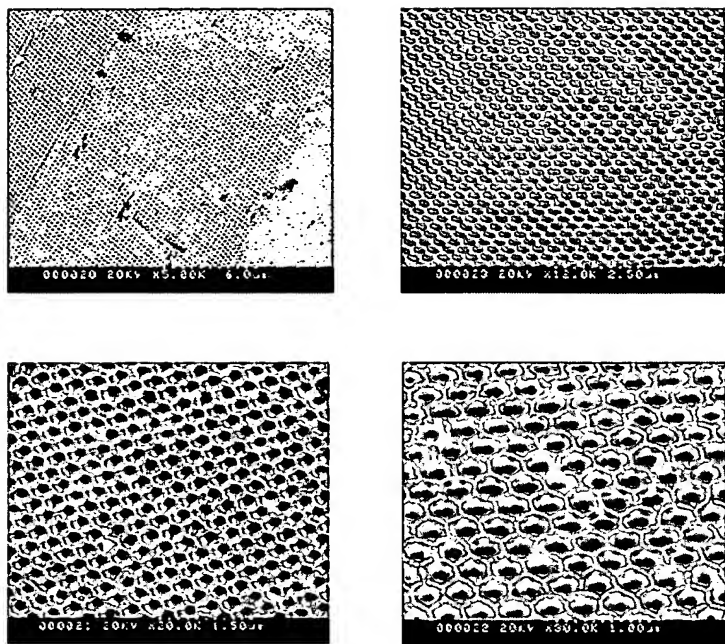




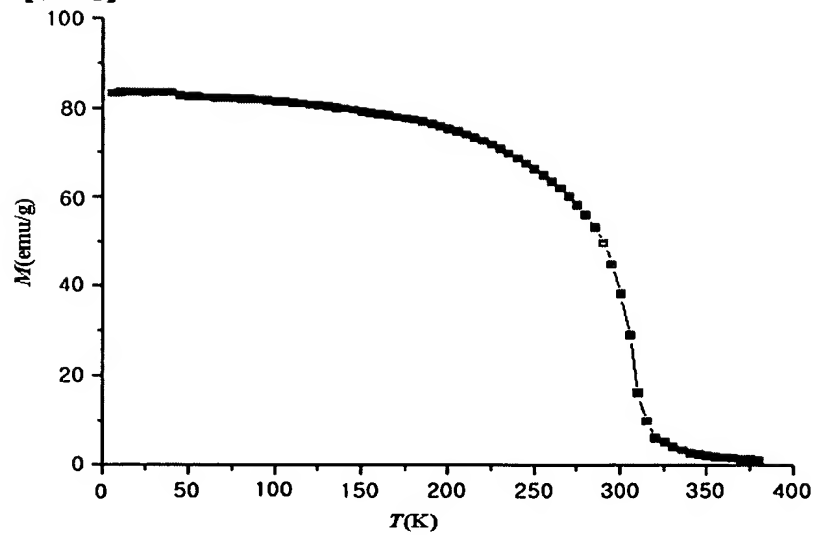
1020030083108

출력 일자: 2004/1/3

【도 3】



【도 4】

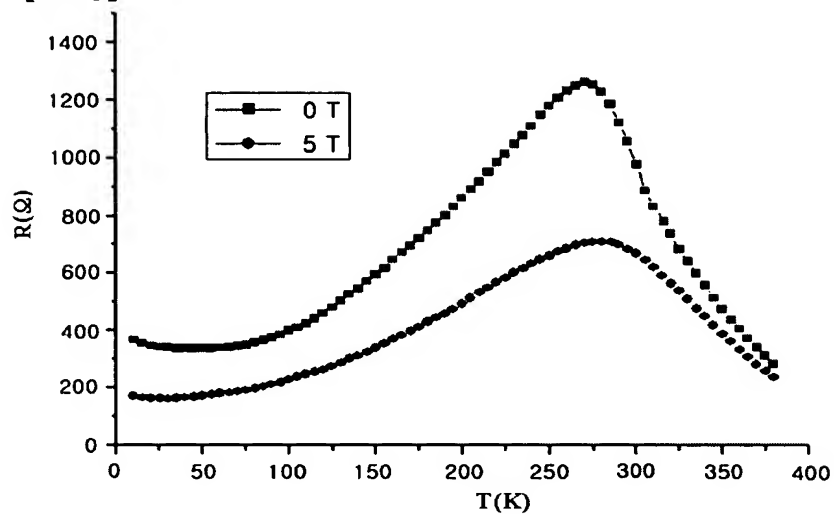




1020030083108

출력 일자: 2004/1/3

【도 5】



【도 6】

